

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-184165

(43)Date of publication of application : 09.07.1999

---

(51)Int.Cl.

G03G 9/097  
G03G 9/087

---

(21)Application number : 09-364026

(71)Applicant : NIPPON ZEON CO LTD

(22)Date of filing : 17.12.1997

(72)Inventor : YAMADA FUMIO  
NIWA KAZU

---

## (54) ELECTROSTATIC CHARGE IMAGE DEVELOPING TONER AND ITS PRODUCTION

### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide an electrostatic charge image developing toner based on a polymer toner which shows excellent stability of liquid drops of the polymerizable monomer compsn. during polymn. and which shows good negative charge electrification property, excellent environmental stability of charge amt., environmental stability of image quality and storage property, and to provide its producing method.

**SOLUTION:** In the producing method, the electrostatic charge image developing toner is produced by suspension polymn. of a polymerizable monomer compsn. containing at least a coloring agent, polymerizable monomer and charge controlling agent. The charge controlling agent has the following features. (1) The agent is prepared by copolymn. of vinyl aromatic hydrocarbons, (meth) acrylate and sulfonic acid group-contg. (meth) acrylamide. (2) The copolymn. proportion of the sulfonic acid group-contg. (meth)acrylamide is 0.1 to 1.8 wt.%. (3) The agent contains 1 to 10 pts.wt. of the sulfonic acid group-contg. copolymer having 2000 to 15000 weight average mol.wt. calculated as polystyrene measured by gel permeation chromatography using tetrahydrofuran to 100 pts.wt. of the polymerizable monomer.

【物件名】

刊行物 8

刊行物 8

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-184165

(43) 公開日 平成11年(1999) 7月9日

(51) Int.Cl.

識別記号

F I

G 0 3 G 9/097

G 0 3 G 9/08

3 4 6

9/087

3 8 1

3 8 4

審査請求 未請求 請求項の数 2 F D (全 20 頁)

(21) 出願番号

特願平8-364026

(22) 出願日

平成9年(1997)12月17日

(71) 出願人 000229117

日本ゼオン株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目6番1号

(72) 発明者 山田 富英雄

神奈川県川崎市川崎区夜光一丁目2番1号

日本ゼオン株式会社総合開発センター内

(72) 発明者 丹羽 和

神奈川県川崎市川崎区夜光一丁目2番1号

日本ゼオン株式会社総合開発センター内

(74) 代理人 弁理士 西川 繁明

(54) 【発明の名称】 静電荷像現像用トナー及びその製造方法

【添付書類】

(57) 【要約】

【課題】 重合トナーを基礎とする静電荷像現像用トナーであって、重合時における重合性単量体組成物の液滴の安定性に優れ、しかも負帯電性が良好でかつ帯電量の環境安定性、画質の環境安定性や保存性に優れた静電荷像現像用トナーとその製造方法を提供すること。

【解決手段】 少なくとも着色剤、重合性単量体、及び帯電制御剤を含有する重合性単量体組成物を懸濁重合して得られる静電荷像現像用トナーにおいて、帯電制御剤として、①ビニル芳香族炭化水素と(メタ)アクリレートとスルホン酸基含有(メタ)アクリルアミドとを共重合して得られる、②スルホン酸基含有(メタ)アクリルアミドの共重合割合が0.1~1.8重量%で、③テトラヒドロフランを用いたゲルパーミエーションクロマトグラフィーによって測定されるポリスチレン換算の重量平均分子量が2,000~15,000のスルホン酸基含有共重合体を、重合性単量体100重量部に対して1~10重量部の割合で含有することを特徴とする静電荷像現像用トナー、及びその製造方法。

20  682

(2)

特開平11-184165

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも着色剤、重合性単量体、及び帯電制御剤を含有する重合性単量体組成物を懸濁重合して得られる静電荷像現像用トナーにおいて、帯電制御剤として、①ビニル芳香族炭化水素と（メタ）アクリレートとスルホン酸基含有（メタ）アクリルアミドとを共重合して得られる、②スルホン酸基含有（メタ）アクリルアミドの共重合割合が0.1～1.8重量%で、③テトラヒドロフランを用いたゲルパーミエーションクロマトグラフィーによって測定されるポリスチレン換算の重量平均分子量が2,000～15,000のスルホン酸基含有共重合体を、重合性単量体100重量部に対して1～10重量部の割合で含有することを特徴とする静電荷像現像用トナー。

【請求項2】 分散剤を含有する水系分散媒体中で、少なくとも着色剤、重合性単量体、及び帯電制御剤を含有する重合性単量体組成物を懸濁重合する静電荷像現像用トナーの製造方法において、（a）重合性単量体組成物中に、帯電制御剤として、①ビニル芳香族炭化水素と（メタ）アクリレートとスルホン酸基含有（メタ）アクリルアミドとを共重合して得られる、②スルホン酸基含有（メタ）アクリルアミドの共重合割合が0.1～1.8重量%で、③テトラヒドロフランを用いたゲルパーミエーションクロマトグラフィーによって測定されるポリスチレン換算の重量平均分子量が2,000～15,000のスルホン酸基含有共重合体を、重合性単量体100重量部に対して1～10重量部の割合で含有させ、かつ、（b）分散剤として、カチオン性の無機質分散剤を使用することを特徴とする静電荷像現像用トナーの製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、静電荷像現像用トナーに関し、さらに詳しくは、重合法により得られる静電荷像現像用トナーであって、重合時における重合性単量体組成物の液滴の安定性（造粒安定性）に優れ、負帯電性が良好でかつ帯電量の環境安定性に優れ、定着温度が比較的低く、流動性及び保存性に優れ、さらには、環境の変化や連続印字による帯電量の変動が小さく、モノクロやカラーの高画質を維持することができる静電荷像現像用トナー、及びその製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 一般に、電子写真装置や静電記録装置等の画像形成装置においては、均一かつ一様に帯電させた感光体上に像露光を行って静電潜像を形成し、この静電潜像に現像剤（トナー）を付着させてトナー像（可視像）とし、このトナー像を転写紙などの転写材上に転写し、次いで、未定着のトナー像を加熱、加圧、溶剤蒸気など種々の方式により、転写材上に定着させている。定着工程では、多くの場合、加熱ロール（定着ロール）と

加圧ロールとの間に、トナー像を転写した転写材を通し、トナーを加熱圧着して、転写材上に融着させている。

【0003】 電子写真法や静電記録法において、静電潜像（静電荷像）を可視化する現像剤としては、トナーとキャリア粒子とからなる二成分現像剤と、実質的にトナーのみからなり、キャリア粒子を使用しない一成分現像剤とがある。一成分現像剤には、磁性粉を含有する磁性一成分現像剤と、磁性粉を含有しない非磁性一成分現像剤とがある。非磁性一成分現像剤では、トナーの流動性を高めるために、コロイダルシリカなどの流動化剤を独立して添加することが多い。トナーとしては、結着樹脂中にカーボンブラック等の着色剤やその他の添加剤を分散させ、粒状化した着色粒子が使用されている。

【0004】 トナーの製造方法には、大別すると、粉碎法と重合法とがある。粉碎法では、合成樹脂と着色剤と必要に応じてその他の添加剤とを溶解混合した後、粉碎し、次いで、所望の粒径の粒子が得られるように分級してトナーを得ている。重合法では、着色剤と重合性単量体とを含み、必要に応じて重合開始剤、架橋剤、帯電制御剤などの各種添加剤を均一に溶解ないしは分散せしめた重合性単量体組成物を調製し、次いで、分散安定剤を含有する水系分散媒体中に攪拌機を用いて分散して、重合性単量体組成物の微細な液滴（油滴）を形成させ、しかる後、昇温して懸濁重合することにより、所望の粒径を有する着色重合体粒子（重合トナー）を得ている。

【0005】 電子写真複写機などの画像形成装置により形成される画像には、年々、精細さの向上が求められている。従来、画像形成装置に用いられるトナーとしては、粉碎法によって得られたトナーが主流であった。粉碎法によると、粒径分布の広い着色粒子が形成されやすいので、満足できる現像特性を得るには、粉碎品を分級して、ある程度狭い粒径分布に調整する必要がある。しかし、分級は、それ自体が煩雑で、しかも歩留が悪く、トナーの収率が大幅に低下する。そこで、近年、粒径制御が容易で、分級などの煩雑な製造工程を経る必要のない重合トナーが注目されるようになってきている。重合法によれば、粉碎や分級を行うことなく、所望の粒径と粒径分布を有する重合トナーを得ることができる。

【0006】 また、電子写真法や静電記録法による画像形成方法や画像形成装置では、装置の小型化、フルカラー化、複写・印刷の高速化などが求められている。従来の二成分現像剤を用いた現像方式（二成分現像方式）では、トナーとキャリア粒子との間の摩擦帯電によりトナーに電荷を付与し、このトナーにより静電潜像を可視化している。しかし、二成分現像方式は、トナーの他に多量のキャリア粒子が不可欠なため、装置の小型化に限界があり、しかもトナーとキャリア粒子とを所定の比率に保持するための制御機構が必要であるため、コストが高くなる。磁性一成分現像剤を用いた現像方式（磁性一成分

(3)

特開平11-184165

分現像方式)では、磁性粉を含有させたトナーを磁気力により強制的に攪拌して帯電させることができ、キャリア粒子を必要としないため、小型化が可能である。しかし、磁性一成分現像剤は、電気抵抗が小さな磁性粉を多量に含有しているため、帯電量を高くすることが困難であり、しかもトナーが磁性粉の色である黒色となり、現像剤のカラー化が困難である。

【0007】これに対して、非磁性一成分現像剤は、磁性粉を含有しない着色重合体粒子であるため、電気抵抗が大きく、かつ、キャリア粒子を必要としない。しかも、非磁性一成分現像剤は、粉砕法だけではなく、重合法によって得ることができる。したがって、重合トナーを基礎とする非磁性一成分現像剤は、画像の精細化、フルカラー化、複写・印刷の高速化、装置の小型化などに適した現像剤として期待されている。また、近年、複写・印刷の高速化に伴い、電子写真複写機では、セレンウム系やアモルファス系の光導電性材料からなる感光体が用いられ、電子写真法を用いたレーザービームプリンターでは、積層型の有機感光体が用いられている。これらの感光体上の静電潜像を静電吸引力により可視像化する現像剤としては、高性能の負電荷性の重合トナーが求められている。

【0008】しかしながら、従来の重合トナーは、これらの要求に充分に応えることができていない。すなわち、非磁性一成分現像剤を用いた現像方式(非磁性一成分現像方式)では、現像ロール上にトナーの薄層を形成する過程で、トナーと現像ロールや現像ブレードとの間での摩擦帯電によりトナーに電荷を付与し、このトナーにより静電潜像を可視化しているため、トナーの流動性が低いと、該トナーの供給が不十分となり、画像がカスレたり、画像濃度が低下する。非磁性一成分現像剤は、鉄粉等のキャリア粒子を用いた二成分現像剤や磁性一成分現像剤とは異なり、磁性ロールの磁性により強制的に移動させることができないので、流動性の低下による現像剤供給不足の問題が生じる。また、非磁性一成分現像方式では、摩擦帯電によりトナーに電荷を付与しているため、トナーの帯電性が低いと、カブリが発生しやすくなる。ところが、従来の重合トナーにおいて、流動性と帯電性とを共に向上させることは、極めて困難であった。

【0009】非磁性一成分現像剤では、摩擦帯電のみでは、トナーの帯電性が低いので、通常、帯電制御剤を含有させている。帯電制御剤としては、例えば、金属錯体系染料、ニグロシン系染料、4級アンモニウム塩、ポリアミン樹脂などが使用されている。粉砕法によるトナーでは、その製造工程において、これらの帯電制御剤を熱可塑性樹脂中に溶解混練し、粉砕・分級することにより、帯電性が向上したトナーを得ることができる。しかし、粉砕法によるトナーは、粒径分布が広く、しかも球形で表面が均一な粒子が得られないといった問題点があ

る。一方、これらの帯電制御剤を重合トナー中に含有させるには、重合性単量体中に帯電制御剤を含有させる必要がある。しかし、これらの帯電制御剤は、水系分散媒体中において、重合性単量体組成物の液滴の表面に配置させることが困難で、生成する重合トナーの内部に埋没しやすいため、十分な帯電量を得るには、多量の帯電制御剤を添加する必要がある。ところが、帯電制御剤の多くは、その極性基によって重合反応を阻害したり、重合性単量体に難溶性のものであるため、多量に添加することができない。したがって、重合法によって、満足できる帯電性を有する重合トナーを得ることは困難であった。

【0010】従来より、前記の如き諸問題を解決するために、種々の帯電制御剤を用いた現像剤について、いくつかの提案がなされている。特開昭56-35142号公報には、色素成分として、負電荷を有するクロム錯体系有機染料を含有させた電子写真印刷用トナーが提案されている。該公報には、トナー中に該クロム錯体系有機染料を含有させることにより、トナーが濃厚な黒色に着色し、しかも極めて大きい負電荷を得るので、非常に鮮明な画像を作り、バイアスでもって負の電荷を補う必要がないことが記載されている。該公報には、トナーの製造方法として、樹脂と該クロム錯体系有機染料とを溶解混合した後、粉砕する方法(粉砕法)と、合成樹脂モノマーに重合開始剤と該クロム錯体系有機染料を加えた混合物を、水中で懸濁重合する方法(重合法)とが開示されている。しかしながら、該クロム錯体系有機染料は、トナーを濃厚な黒色に着色させるため、カラートナーの帯電制御剤や着色剤として不適当である。また、該クロム錯体系有機染料は、水系分散媒体中でモノマー混合物が安定な液滴を形成するのを阻害するため、重合法により均一な粒径のトナーを得ることが困難である。さらに、該公報には、該クロム錯体系有機染料を含有するトナーを電子写真印刷に用いる際には、キャリア粒子を併用することが示されている。

【0011】特開平1-217464号公報には、重合性単量体、開始剤及び着色剤からなる重合性組成物中に、帯電制御剤として、 $-SO_3X$ 基(ただし、Xは、水素、ナトリウム元素、カリウム元素、カルシウム元素)を有する水溶性単量体を構成成分とする共重合体を含有させ、懸濁重合する静電荷像現像用トナーの製造方法が記載されている。該公報には、 $-SO_3X$ 基を有する水溶性単量体の共重合割合が10~30重量%の範囲が好ましいと記載され、より具体的に、その実施例1~2には、それぞれ重量平均分子量が2,400のスチレン/スチレンスルホン酸ナトリウム(重量比90:10)共重合体(実施例1)と重量平均分子量が2,600のスチレン/スチレンスルホン酸ナトリウム(重量比80:20)共重合体(実施例2)を用いて、懸濁重合法によりトナーを製造した例が示されている。しかしな

(4)

特開平11-184165

から、 $-SO_3X$ 基含有水溶性単量体の共重合割合がこのように大きいと、水系分散媒体中での重合性単量体組成物の液滴の分散安定性が損なわれ、均一な粒径のトナーを得ることが困難である。該公報に具体的に開示されている $-SO_3X$ 基含有共重合体を懸濁重合法により静電荷像現像用トナー中に含有させると、得られるトナーの定着温度を下げて、複写・印刷の高速化を図ることが難しい。該公報の実施例では、公知の帯電制御剤を併用することが示されているが、低分子量の金属錯体等の帯電制御剤を重合性単量体中に含有させると、水系分散媒体中での重合性単量体組成物の液滴の安定性を乱し、均一な粒径の重合トナーを得ることが困難となる。さらに、該公報の実施例には、該トナーをフェライトキャリアと混合して現像剤とすることが記載されている。

【0012】特開平3-15858号公報には、少なくとも極性物質と離型剤を含有する重合性単量体を水中で懸濁重合することにより得られる重合法トナーにおいて、該極性物質がスチレン及び/または $\alpha$ -メチルスチレンと2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸との共重合比が98:2~80:20で、重量平均分子量が2,000~15,000の重合体である重合法トナーが開示されている。該公報の実施例には、スチレン/2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸(重量比95:5)共重合体を用いて、重合法トナーを得た例が示されている。同様に、特開平3-243954号公報には、スルホン酸基含有共重合体の存在下、重合性単量体に着色剤を分散し、次いで、無機質系分散剤を含有する懸濁媒体中で懸濁重合する静電荷像現像用トナーの製造方法が開示されている。この公報には、スルホン酸基含有共重合体として、スチレン系単量体/スルホン酸基含有単量体の共重合比(重量比)が98:2~80:20、好ましくは95:5~87:13の共重合体を使用することが記載されている。しかしながら、スルホン酸基含有単量体の共重合割合がこのように大きい共重合体を用いると、水系分散媒体中での重合性単量体組成物の液滴の分散安定性が阻害され、均一な粒径のトナーを得ることが困難である。また、これらのスルホン酸基含有共重合体を使用すると、得られるトナーの定着温度を下げるのが難しい。

【0013】特許第2623684号公報には、少なくとも熱可塑性樹脂、着色剤、及び荷電制御剤からなる負帯電性トナーにおいて、帯電制御剤として、①スルホン酸基含有アクリルアミドモノマーとビニル系モノマーとを、スルホン酸基含有アクリルアミド系モノマーがモノマー全量の1~20重量%、好ましくは2~19重量%、より好ましくは5~19重量%の混合割合で共重合された帯電制御樹脂、及び②該帯電制御樹脂以外の帯電制御剤を含有させた負帯電性トナーが開示されている。該公報には、該帯電制御樹脂以外の帯電制御剤として、含金属錯体油溶性染料が示されているが、このような含

金属錯体油溶性染料を重合性単量体中に含有させると、水系分散媒体中での重合性単量体組成物の液滴の分散安定性が阻害され、均一な粒径のトナーを得ることが困難である。このような問題点は、該公報で好ましいとされるスルホン酸基含有アクリルアミドモノマーの共重合割合が大きい帯電制御樹脂を用いると、さらに顕著となる。実際に、該公報の実施例では、粉砕法によるトナーの製造例が示されているだけであり、懸濁重合法によるトナーの製造例は示されていない。

【0014】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、重合トナーを基礎とする静電荷像現像用トナーであって、重合時における重合性単量体組成物の液滴の安定性に優れ、しかも負帯電性が良好でかつ帯電量の環境安定性に優れ、カラー化が可能な静電荷像現像用トナーとその製造方法を提供することにある。また、本発明の目的は、環境の変化や連続印字による帯電量の変動が小さく、高画質を維持することができる静電荷像現像用トナーとその製造方法を提供することにある。本発明の他の目的は、定着温度が比較的低く、しかも流動性及び保存性に優れた静電荷像現像用トナーとその製造方法を提供することにある。

20

30

40

50

【0015】本発明者らは、前記従来技術の問題点を克服するために鋭意研究した結果、重合法により得られる静電荷像現像用トナーに、帯電制御剤として、ビニル芳香族炭化水素単量体と(メタ)アクリレート単量体と特定量のスルホン酸基含有(メタ)アクリルアミドとを共重合して得られるスルホン酸基含有共重合体を含有させることにより、前記目的を達成できることを見いだした。該スルホン酸基含有重合体を重合性単量体組成物中に含有させると、カチオン性の無機質分散剤を含有する水系分散媒体中で、重合性単量体組成物の液滴の安定性を損なうことなく懸濁重合することができ、しかも生成する重合トナーは、負帯電性でかつその帯電量の環境依存性が小さく、連続印字による帯電量の変動も小さく、さらに、流動性及び保存性も良好で、定着温度も比較的低くすることが可能である。本発明の静電荷像現像用トナーは、非磁性一成分現像剤として好適であるが、所望により、磁性粉を含有させたり、場合によっては、キャリア粒子と組み合わせて使用してもよい。本発明は、これらの知見に基づいて完成するに至ったものである。

【0016】

【課題を解決するための手段】本発明によれば、少なくとも着色剤、重合性単量体、及び帯電制御剤を含有する重合性単量体組成物を懸濁重合して得られる静電荷像現像用トナーにおいて、帯電制御剤として、①ビニル芳香族炭化水素と(メタ)アクリレートとスルホン酸基含有(メタ)アクリルアミドとを共重合して得られる、②スルホン酸基含有(メタ)アクリルアミドの共重合割合が0.1~1.8重量%で、③テトラヒドロフランを用い

(5)

特開平11-184165

たゲルパーミエーションクロマトグラフィーによって測定されるポリスチレン換算の重量平均分子量が2,000~15,000のスルホン酸基含有共重合体を、重合性単量体100重量部に対して1~10重量部の割合で含有することを特徴とする静電荷像現像用トナーが提供される。

【0017】また、本発明によれば、分散剤を含有する水系分散媒体中で、少なくとも着色剤、重合性単量体、及び帯電制御剤を含有する重合性単量体組成物を懸濁重合する静電荷像現像用トナーの製造方法において、

(a) 重合性単量体組成物中に、帯電制御剤として、①ビニル芳香族炭化水素と(メタ)アクリレートとスルホン酸基含有(メタ)アクリルアミドとを共重合して得られる、②スルホン酸基含有(メタ)アクリルアミドの共重合割合が0.1~1.8重量%で、③テトラヒドロフランを用いたゲルパーミエーションクロマトグラフィーによって測定されるポリスチレン換算の重量平均分子量が2,000~15,000のスルホン酸基含有共重合体を、重合性単量体100重量部に対して1~10重量部の割合で含有させ、かつ、(b)分散剤として、カチオン性の無機質分散剤を使用することを特徴とする静電荷像現像用トナーの製造方法が提供される。

【0018】

【発明の実施の形態】1. スルホン酸基含有共重合体  
本発明では、帯電制御剤として、ビニル芳香族炭化水素と(メタ)アクリレートとスルホン酸基含有(メタ)アクリルアミドとを共重合して得られるスルホン酸基含有共重合体を使用する。このスルホン酸基含有共重合体は、帯電制御樹脂ということがある。該スルホン酸基含有共重合体は、カラートナーを得るのに十分な程度に無色である。スルホン酸基含有(メタ)アクリルアミドを共重合することにより、共重合体中にスルホン酸基を含有させ、それによって、該スルホン酸基含有共重合体を負帯電性の帯電制御剤として使用することができる。スルホン酸基含有共重合体中のスルホン酸基含有(メタ)アクリルアミドの共重合割合は、0.1~1.8重量%の範囲内にすることが必要であり、好ましくは0.2~1.6重量%の範囲内である。スルホン酸基含有(メタ)アクリルアミドの共重合割合が0.1重量%未満では、負帯電性の付与効果が小さく、逆に、1.8重量%を越えると、重合時の重合性単量体組成物の液滴の分散安定性が低下して、均一な粒径の重合トナーを得ることができない。また、スルホン酸基含有(メタ)アクリルアミドの共重合割合が過小でも過大でも、重合トナー(静電荷像現像用トナー)の流動性が低下する傾向を示し、保存性(固着ブロッキング性)も低下し、さらには、画質の環境依存性及び耐久性も悪くなる。

【0019】ビニル芳香族炭化水素を共重合させることにより、スルホン酸基含有共重合体を安定して得ることができる。ビニル芳香族炭化水素と(メタ)アクリレ-

トとの共重合割合を調整することにより、スルホン酸基含有共重合体のガラス転移温度(T<sub>g</sub>)を所望の範囲に制御することができ、それによって、保存性を損なうことなく、定着温度を比較的低くすることができる。また、ビニル芳香族炭化水素と(メタ)アクリレートとを組み合わせて使用することにより、スルホン酸基含有共重合体と重合トナーの重合体成分との相溶性を向上させることができ、帯電性その他の諸特性が均質な重合トナーとすることができる。ビニル芳香族炭化水素と(メタ)アクリレートとの共重合割合(重量基準)は、通常、99:1~50:50、好ましくは95:5~70:30である。

【0020】本発明で使用するスルホン酸基含有共重合体の重量平均分子量(M<sub>w</sub>)は、テトラヒドロフランを用いたゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)によって測定されるポリスチレン換算値で、2,000~15,000の範囲内であることが必要であり、好ましくは2,800~14,500、より好ましくは3,000~14,000の範囲内である。スルホン酸基含有共重合体の重量平均分子量が大きすぎると、重合時に重合性単量体組成物の液滴の大きさが不均一になり、均一な粒径の重合トナーを得ることが困難で、ひいては、流動性や保存性が低下傾向を示し、画質の環境依存性や耐久性も悪くなり、さらに、定着温度を低くすることが困難となる。スルホン酸基含有共重合体の重量平均分子量が小さすぎると、得られる重合トナーの流動性が不十分となり、保存性も低下し、さらには、画質の環境依存性や耐久性も悪くなる傾向を示す。以下に、本発明で使用するスルホン酸基含有共重合体の原料及び製造方法について詳述する。

【0021】【ビニル芳香族炭化水素】スルホン酸基含有共重合体の製造に使用するビニル芳香族炭化水素は、芳香族炭化水素にビニル基が結合した構造を有する化合物(単量体)であり、具体例としては、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、2-メチルスチレン、3-メチルスチレン、4-メチルスチレン、2-エチルスチレン、3-エチルスチレン、4-エチルスチレン、2-プロピルスチレン、3-プロピルスチレン、4-プロピルスチレン、2-イソプロピルスチレン、3-イソプロピルスチレン、2-クロロスチレン、3-クロロスチレン、2-メチル- $\alpha$ -メチルスチレン、3-メチル- $\alpha$ -メチルスチレン、4-メチル- $\alpha$ -メチルスチレン、2-エチル- $\alpha$ -メチルスチレン、3-エチル- $\alpha$ -メチルスチレン、4-エチル- $\alpha$ -メチルスチレン、2-プロピル- $\alpha$ -メチルスチレン、3-プロピル- $\alpha$ -メチルスチレン、4-プロピル- $\alpha$ -メチルスチレン、2-イソプロピル- $\alpha$ -メチルスチレン、3-イソプロピル- $\alpha$ -メチルスチレン、2-クロロ- $\alpha$ -メチルスチレン、3-クロロ- $\alpha$ -

(6)

特開平11-184165

メチルスチレン、4-クロロ- $\alpha$ -メチルスチレン、2, 3-ジメチルスチレン、3, 4-ジメチルスチレン、2, 4-ジメチルスチレン、2, 6-ジメチルスチレン、2, 3-ジエチルスチレン、3, 4-ジエチルスチレン、2, 4-ジエチルスチレン、2, 6-ジエチルスチレン、2-メチル-3-エチルスチレン、2-メチル-4-エチルスチレン、2-クロロ-4-メチルスチレン、2, 3-ジメチル- $\alpha$ -メチルスチレン、3, 4-ジメチル- $\alpha$ -メチルスチレン、2, 4-ジメチルスチレン、2, 6-ジメチル- $\alpha$ -メチルスチレン、2, 3-ジエチル- $\alpha$ -メチルスチレン、3, 4-ジエチル- $\alpha$ -メチルスチレン、2, 4-ジエチル- $\alpha$ -メチルスチレン、2, 6-ジエチル- $\alpha$ -メチルスチレン、2-エチル-3-メチル- $\alpha$ -メチルスチレン、2-メチル-4-プロピル- $\alpha$ -メチルスチレン、2-クロロ-4-エチル- $\alpha$ -メチルスチレンなどが挙げられる。これらのビニル芳香族炭化水素は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせて使用することができる。

【0022】〔(メタ) アクリレート〕スルホン酸基含有共重合体の製造に使用する(メタ) アクリレートは、アクリル酸エステルまたはメタクリル酸エステルであり、具体例としては、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸イソプロピル、アクリル酸 $n$ -ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸 $n$ -アミル、アクリル酸イソアミル、アクリル酸 $n$ -ヘキシル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸ヒドロキシプロピル、アクリル酸ラウリルなどのアクリル酸エステル類；メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸イソプロピル、メタクリル酸 $n$ -ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸 $n$ -アミル、メタクリル酸イソアミル、メタクリル酸 $n$ -ヘキシル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸ヒドロキシプロピル、メタクリル酸ラウリルなどのメタクリル酸エステル類；などの化合物が挙げられる。これらの(メタ) アクリレートは、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせて使用することができる。

【0023】〔スルホン酸基含有(メタ) アクリルアミド〕スルホン酸基含有共重合体の製造に使用するスルホン酸基含有(メタ) アクリルアミドとしては、例えば、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、2-アクリルアミド- $n$ -ブタンスルホン酸、2-アクリルアミド- $n$ -ヘキサンスルホン酸、2-アクリルアミド- $n$ -オクタンスルホン酸、2-アクリルアミド- $n$ -デカンスルホン酸、2-アクリルアミド- $n$ -ドデカンスルホン酸、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、2-アクリルアミド-2-フェニルプロパンスルホン酸、2-アクリルアミド-2, 4-トリメチルペンタンスルホン酸、2-アクリルアミド-2-メチルフェニルエタンスルホン酸、2-ア

クリルアミド-2-(4-クロロフェニル)プロパンスルホン酸、2-アクリルアミド-2-カルボキシメチルプロパンスルホン酸、2-アクリルアミド-2-(2-ピリジン)プロパンスルホン酸、2-アクリルアミド-1-メチルプロパンスルホン酸、3-アクリルアミド-3-メチルブタンスルホン酸、2-メタクリルアミド- $n$ -デカンスルホン酸、4-メタクリルアミドベンゼンスルホン酸などを挙げることができる。これらのスルホン酸基含有(メタ) アクリルアミドは、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせて使用することができる。

【0024】〔重合法〕本発明で使用するスルホン酸基含有共重合体は、各単量体成分を、乳化重合、分散重合、懸濁重合、溶液重合などの任意の重合法により、共重合することにより得ることができる。これらの重合法の中でも、共重合割合及び重量平均分子量の調整が容易である点で、溶液重合法が好ましい。スルホン酸基含有共重合体の製造に用いられる重合開始剤としては、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビスイ(2, 4-ジメチルバレロニトリル)、2, 2'-アゾビス(4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル)、2, 2'-アゾビスイソブチレート、4, 4'-アゾビス(4-シアノペンタノイック酸)、4, 4'-アゾビス(4-シアノ吉草酸)、2, 2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)二塩基酸、2, 2'-アゾビス-2-メチル- $N$ -1, 1-ビス(ヒドロキシメチル)-2-ヒドロキシジエチルプロピオアミド、1, 1'-アゾビス(1-シクロヘキサンカルボニトリル)などのアゾ化合物；2, 2'-アゾビス(2-アミノジプロパン)ジヒドロクロライド、2, 2'-アゾビス( $N$ ,  $N'$ -ジメチレンイソブチルアミジン)、2, 2'-アゾビス( $N$ ,  $N'$ -ジメチレンイソブチルアミジン)ジヒドロクロライドなどのジアミン化合物；メチルエチルパーオキシド、ジ- $t$ -ブチルパーオキシド、アセチルパーオキシド、ジクミルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド、 $t$ -ブチルパーオキシド-2-エチルヘキサノエート、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、ジ- $t$ -ブチルパーオキシソフタレートなどの過酸化物を挙げるができる。

【0025】重合開始剤の使用量は、目的とする重量平均分子量に合わせて任意に選択することができるが、単量体全量100重量部に対して、通常、0.01~10重量部、好ましくは0.1~5重量部である。溶液重合では、アルカリ金属、ブチリチウム、アルカリ金属とナフタレンの反応物等のアニオン重合開始剤を用いることもできる。

【0026】溶液重合等で用いる溶剤や分散剤は、適宜選択することができる。具体的に、炭化水素化合物としては、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素系化合物； $n$ -ヘキサン、シクロヘキサン、メチルシ

(7)

特開平11-184165

クロヘキサン、エチルシクロヘキサン、ノナン、デカン、デカリン、ドデカンなどの飽和炭化水素系有機化合物；が挙げられる。含酸素系有機化合物としては、メタノール、エタノール、*n*-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、*n*-ブチルアルコール、イソブチルアルコール、第二ブチルアルコール、アミルアルコール、イソアミルアルコール、メチルイソブチルカルビノール、2-エチルブタノール、2-エチルヘキサノール、シクロヘキサノール、フルフリルアルコール、テトラヒドロフルフリルアルコール、エチレングリコール、ヘキシレングリコール、グリセリンなどのヒドロキシル基を有する化合物；プロピルエーテル、イソプロピルエーテル、ブチルエーテル、イソブチルエーテル、*n*-アミルエーテル、イソアミルエーテル、メチルブチルエーテル、メチルイソブチルエーテル、メチル*n*-アミルエーテル、メチルイソアミルエーテル、エチルプロピルエーテル、エチルイソプロピルエーテル、エチルブチルエーテル、エチルイソブチルエーテル、エチル*n*-アミルエーテル、エチルイソアミルエーテルなどの脂肪族飽和系エーテル類；アリルエーテル、エチルアリルエーテルなどの脂肪族不飽和系エーテル類；アニソール、フェネトール、フェニルエーテル、ベンジルエーテルなどの芳香族エーテル類；テトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン、ジオキサンなどの環状エーテル類；エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテルなどのエチレングリコール類；ギ酸、酢酸、無水酢酸、酪酸などの有機酸類；ギ酸ブチル、ギ酸アミル、酢酸プロピル、酢酸イソプロピル、酢酸ブチル、酢酸第二ブチル、酢酸アミル、酢酸イソアミル、酢酸2-エチルヘキシル、酢酸シクロヘキシル、酢酸ブチルシクロヘキシル、プロピオン酸エチル、プロピオン酸ブチル、プロピオン酸アミル、酪酸ブチル、炭酸ジエチル、シュウ酸ジエチル、乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸ブチル、リン酸トリエチルなどの有機酸エステル類；メチルイソプロピルケトン、メチルイソブチルケトン、エチルイソブチルケトン、ジイソブチルケトン、アセチルアセトン、ジアセトンアルコール、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、メチルシクロヘキサノン、シクロヘプタノンなどのケトン類；1,4-ジオキサン、イソホロン、フルフラールなどのその他の含酸素有機化合物などが挙げられる。

【0027】重合温度及び重合時間は、重合法や使用する重合開始剤の種類などにより任意に選択できるが、通常、約50～200℃であり、重合時間は、0.5～20時間程度である。重合に際しては、通常知られている添加剤、例えば、アミンなどの重合助剤を併用することもできる。重合後の系からスルホン酸基含有共重合体を

回収する方法は、貧溶剤を加えて共重合体を沈殿させる方法、スチームで溶剤を除去する方法、減圧で溶剤を除去する方法、加熱溶解で溶剤を除去する方法、凍結乾燥する方法、高濃度で重合しそのままトナー重合系に添加する方法等が用いられる。

#### 【0028】2. 静電荷像現像用トナーの製造方法

本発明の静電荷像現像用トナーは、懸濁重合法により得られる重合トナーである。すなわち、本発明の静電荷像現像用トナーは、分散剤を含有する水系分散媒体中で、少なくとも着色剤、重合性単量体、及び帯電制御剤を含有する重合性単量体組成物を懸濁重合する静電荷像現像用トナーの製造方法において、帯電制御剤として、前記のスルホン酸基含有共重合体を、重合性単量体100重量部に対して1～10重量部の割合で含有させ、かつ、分散剤として、カチオン性の無機質分散剤を含有する水系分散媒体中で、懸濁重合することにより得ることができる。

【0029】（重合性単量体）本発明では、重合性単量体として、通常、ビニル系単量体を使用する。本発明で用いられるビニル系単量体としては、例えば、スチレン、ビニルトルエン、 $\alpha$ -メチルスチレンなどのスチレン系単量体；アクリル酸、メタクリル酸；アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸ジメチルアミノエチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸ジメチルアミノエチル、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリルアミド、メタクリルアミドなどの（メタ）アクリル酸の誘導体；エチレン、プロピレン、ブチレンなどのエチレン性不飽和モノオレフィン；塩化ビニル、塩化ビニリデン、フッ化ビニルなどのハロゲン化ビニル；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニルなどのビニルエステル；ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテルなどのビニルエーテル；ビニルメチルケトン、メチルイソプロピルケトンなどのビニルケトン；2-ビニルピリジン、4-ビニルピリジン、*N*-ビニルピロリドンなどの含窒素ビニル化合物；等が挙げられる。これらのビニル系単量体は、単独で用いてもよいし、複数の単量体を組み合わせて用いてもよい。これらの中でも、重合性単量体としては、スチレン系単量体と（メタ）アクリル酸の誘導体との組み合わせが好適に用いられる。好ましい具体例としては、スチレンとアクリル酸ブチル（すなわち、*n*-ブチルアクリレート）、スチレンとアクリル酸2-エチルヘキシル（すなわち、2-エチルヘキシルアクリレート）との組み合わせを挙げることができる。

【0030】（架橋性単量体）前記ビニル系単量体とともに、架橋性単量体を併用することが、重合トナーの保存性及びホットオフセット性の改善の観点から好まし



(8)

特開平11-184165

い。架橋性単量体としては、例えば、ジビニルベンゼン、ジビニルナフタレン、及びこれらの誘導体などの芳香族ジビニル化合物；エチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレートなどのジエチレン性不飽和カルボン酸エステル；N、N-ジビニルアニリン、ジビニルエーテルなどのジビニル化合物；3個以上のビニル基を有する化合物；等を挙げることができる。これらの架橋性単量体は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせて用いることができる。本発明では、架橋性単量体を、重合性単量体100重量部に対して、通常、0.01~5重量部、好ましくは0.1~2重量部の割合で用いることが望ましい。

【0031】(マクロモノマー) 本発明では、重合性単量体と共に、マクロモノマーを用いることが、低温定着性と保存性とのバランスを向上させる上で好ましい。本発明に用いるマクロモノマー(マクロマーともいう)は、分子鎖末端に重合可能な官能基(例えば、炭素-炭素二重結合のような不飽和基)を有する比較的長い線状分子である。マクロモノマーとしては、分子鎖の末端にビニル重合性官能基を有するもので、数平均分子量が、通常、1,000~30,000のオリゴマーまたはポリマーが好ましい。数平均分子量が小さいマクロモノマーを用いると、重合トナーの表面部分が柔らかくなり、保存性が低下する傾向を示す。逆に、数平均分子量が大きいマクロモノマーを用いると、マクロモノマーの流動性が悪くなり、定着性及び保存性が低下するようになる。

【0032】マクロモノマーの分子鎖末端に有するビニル重合性官能基としては、アクリロイル基、メタクリロイル基などを挙げることができるが、共重合のしやすさの観点からメタクリロイル基が好適である。本発明に用いるマクロモノマーは、重合性単量体を重合して得られる重合体のガラス転移温度(T<sub>g</sub>)よりも高いガラス転移温度を有するものが好適である。重合性単量体を重合して得られる重合体とマクロモノマーとの間でのT<sub>g</sub>の高低は、相対的なものである。例えば、重合性単量体がT<sub>g</sub>=70℃の重合体を形成するものである場合には、マクロモノマーは、T<sub>g</sub>が70℃を越えるものであればよい。マクロモノマーのT<sub>g</sub>は、通常の示差走査熱量計(DSC)などの測定機器で測定される値である。

【0033】マクロモノマーとしては、例えば、スチレン、スチレン誘導体、メタクリル酸エステル、アクリル酸エステル、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等を単独で、あるいは2種以上を重合して得られる重合体；ポリシロキサン骨格を有するマクロモノマー；特開平3-203746号公報の第4頁~第7頁に開示されているものなどを挙げることができる。これらマクロモノマーのうち、親水性のもの、特にメタクリル酸エステルまたはアクリル酸エステルを単独でまたはこれらと組み合わせて重合して得られる重合体が好適である。マク

ロモノマーの使用割合は、重合性単量体100重量部に対して、通常0.01~10重量部、好ましくは0.03~5重量部、より好ましくは0.05~1重量部である。マクロモノマーの使用割合が小さすぎると、保存性と定着性とをバランス良く向上させる効果が小さく、大きすぎると、定着性が低下する傾向を示す。

【0034】(着色剤) 着色剤としては、例えば、カーボンブラック、チタンホワイト、ニグロシンベース、アニリンブルー、カルコオイルブルー、クロムイエロー、ウルトラマリンブルー、オリエントオイルレッド、フタロシアニンブルー、マラカイトグリーンオクサレート等の染料類；コバルト、ニッケル、三酸化鉄、四三酸化鉄、酸化鉄マンガ、酸化鉄亜鉛、酸化鉄ニッケル等の磁性粒子；などを挙げることができる。これら以外にも、下記の如き各種着色剤が挙げられる。磁性カラートナー用着色剤としては、例えば、C. 1. ダイレクトレッド1、C. 1. ダイレクトレッド4、C. 1. アシッドレッド1、C. 1. ベーシックレッド1、C. 1. モーダントレッド30、C. 1. ダイレクトブルー1、C. 1. ダイレクトブルー2、C. 1. アシッドブルー9、C. 1. アシッドブルー15、C. 1. ベーシックブルー3、C. 1. ベーシックブルー5、C. 1. モーダントブルー7、C. 1. ダイレクトグリーン6、C. 1. ベーシックグリーン4、C. 1. ベーシックグリーン6等が挙げられる。

【0035】顔料としては、例えば、黄鉛、カドミウムイエロー、ミネラルファーストイエロー、ネーブルイエロー、ネフトールイエローS、ハンザイエローG、パーマネントイエローNCG、タートラジンレーキ、赤口黄鉛、モリブデンオレンジ、パーマネントオレンジGT、R、ピラゾロンオレンジ、ベンジジンオレンジG、カドミウムレッド、パーマネントレッド4R、ウォッチングレッドカルシウム塩、エオシンレーキ、ブリリアントカーミン3B、マンガニン紫、ファストバイオレットB、メチルバイオレットレーキ、紺青、コバルトブルー、アルカリブルーレーキ、ピクトリアブルーレーキ、フタロシアニンブルー、ファストスカイブルー、インダスレンブルーBC、クロムグリーン、酸化クロム、ピグメントグリーンB、マラカイトグリーンレーキ、ファイナルイエローグリーンG等が挙げられる。

【0036】フルカラー用マゼンタ着色顔料としては、例えば、C. 1. ピグメントレッド1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、15、16、17、18、19、21、22、23、30、31、32、37、38、39、40、41、48、49、50、51、52、53、54、55、57、58、60、63、64、68、81、83、87、88、89、90、112、114、122、123、163、202、206、207、及び209；C. 1. ピグメントバイオレット19；C. 1.

(9)

特開平11-184165

バットレット1、2、10、13、15、23、29、及び35；等が挙げられる。

【0037】マゼンタ染料としては、例えば、C. 1. ソルベントレッド1、3、8、23、24、25、27、30、49、81、82、83、84、100、109、及び121；C. 1. ディスパーズレッド9；C. 1. ソルベントバイオレット8、13、14、21、及び27；C. 1. ディスパーズバイオレット1；などの油溶性染料が挙げられる。また、マゼンタ染料としては、例えば、C. 1. ベーシックレッド1、2、9、12、13、14、15、17、18、22、23、24、27、29、32、34、35、36、37、38、39、及び40；C. 1. ベーシックバイオレット1、3、7、10、14、15、21、25、26、27、及び28；などの塩基性染料等が挙げられる。

【0038】フルカラートナー用シアン着色顔料としては、例えば、C. 1. ビグメントブルー2、3、15、16、及び17；C. 1. バットブルー6；C. 1. アシッドブルー45；及びフタロシアニン骨格にフタロイミドメチル基を1～5個置換した銅フタロシアニン顔料；等が挙げられる。フルカラートナー用イエロー着色顔料としては、例えば、C. 1. ビグメントイエロー1、2、3、4、5、6、7、10、11、12、13、14、15、16、17、23、65、73、83、138、及び180；C. 1. バットイエロー1、3、及び20；等が挙げられる。着色剤のうち、染料類は、重合性単量体100重量部に対して、通常0.1～20重量部、好ましくは0.5～10重量部の割合で用いられる。磁性粒子は、重合性単量体100重量部に対して、通常1～100重量部、好ましくは5～50重量部の割合で用いられる。

【0039】(カチオン性無機質分散剤) 本発明では、カチオン性の無機質分散剤を含有する水系分散媒体中で、少なくとも着色剤、重合性単量体、及びスルホン酸基含有共重合体を含有する重合性単量体組成物を懸濁重合することにより静電荷像現像用トナーを製造する。分散剤として、カチオン性無機質分散剤を使用することにより、スルホン酸基含有共重合体を含有する重合性単量体組成物を懸濁重合しても、粒子形状が整い、高画質で耐久性に優れた重合トナーを得ることができる。本発明で使用するカチオン性無機質分散剤の具体例としては、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、水酸化第二鉄等の金属水酸化物を挙げることができる。カチオン性無機質分散剤は、重合トナー表面に分散剤が吸着され離く、重合トナーの粒子形状が整い、画質に優れる上、耐久性に優れるため好ましい。

【0040】本発明では、カチオン性無機質分散剤として難水溶性金属水酸化物のコロイドが好適に用いられる。難水溶性金属水酸化物としては、前記の水酸化アル

ミニウム、水酸化マグネシウム、水酸化第二鉄等の金属水酸化物などを挙げることができる。難水溶性金属水酸化物のコロイドは、重合体粒子の粒径分布を狭くすることができ、画像の解像度が向上するので好適である。難水溶性金属水酸化物のコロイドは、その製法による制限はないが、水溶性多価金属化合物の水溶液のpHを7以上に調整することによって得られる難水溶性の金属水酸化物のコロイド、特に水溶性多価金属化合物と水酸化アルカリ金属との水相中の反応により生成する難水溶性の金属水酸化物のコロイドを用いることが好ましい。

【0041】本発明に用いる難水溶性金属化合物のコロイドは、個数粒径分布 $D_{50}$ （個数粒径分布の50%累積値）が $0.5\mu\text{m}$ 以下で、 $D_{90}$ （個数粒径分布の90%累積値）が $1\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。コロイドの粒径が大きくなると重合の安定性が崩れ、重合トナーの表面の平滑性が低下し、したがって、流動性が低下する。カチオン性無機質分散剤は、重合性単量体100重量部に対して、通常0.1～20重量部の割合で使用される。この割合が0.1重量部より少ないと、重合時に充分な分散安定性を得ることが困難であり、重合凝集物が生成し易くなる。逆に、20重量部を超えると、水系分散媒体中の粘度が上昇し、重合トナー粒径の分布が広くなるので好ましくない。

【0042】(ラジカル重合開始剤) 本発明では、重合性単量体を重合するために、通常、ラジカル重合開始剤を使用する。ラジカル重合開始剤は、重合性単量体組成物中に添加するか、あるいは水系分散媒体中に投入して使用する。ラジカル重合開始剤としては、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウムなどの過硫酸塩；4、4-アゾビス（4-シアノ吉草酸）、ジメチル-2，2'-アゾビス（2-メチルプロピレート）、2，2'-アゾビス（2-アミジノプロパン）二塩酸塩、2，2'-アゾビス-2-メチル-N-1，1-ビス（ヒドロキシメチル）-2-ヒドロキシエチルプロピオアミド、2，2'-アゾビス（2，4-ジメチルバレロニトリル）、2，2'-アゾビスイソプロチロニトリル、1，1'-アゾビス（1-シクロヘキサンカルボニトリル）などのアゾ化合物；メチルエチルパーオキシド、ジ-*t*-ブチルパーオキシド、アセチルパーオキシド、ジクミルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド、*t*-ブチルパーオキシド-2-エチルヘキサノエート、ジ-イソプロピルパーオキシジカーボネート、ジ-*t*-ブチルパーオキシイソフタレートなどの過酸化物質類；などを例示することができる。また、これら重合開始剤と還元剤とを組み合わせたレドックス開始剤を挙げることができる。

【0043】これらのラジカル重合開始剤の中でも、油性ラジカル開始剤が好ましく、特に、10時間半減期の温度が $60\sim 80^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $65\sim 80^{\circ}\text{C}$ で、かつ、分子量が250以下の有機過酸化物から選択される

(10)

特開平11-184165

油溶性ラジカル開始剤が好ましい。油溶性ラジカル開始剤の中でも、 $t$ -ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエートは、重合トナーの印字時の臭気が少ないこと、臭気などの揮発成分による環境破壊が少ないことから特に好適である。重合開始剤の使用量は、水系媒体基準で、通常0.001~3重量%である。重合開始剤の使用量が0.001重量%未満では、重合速度が遅く、3重量%超過では、経済的でない。

【0044】(分子量調整剤)本発明においては、分子量調整剤を使用することができる。分子量調整剤としては、例えば、 $t$ -ドデシルメルカプタン、 $n$ -ドデシルメルカプタン、 $n$ -オクチルメルカプタンなどのメルカプタン類；四塩化炭素、四臭化炭素などのハロゲン化炭化水素類；などを挙げることができる。これらの分子量調整剤は、重合開始前あるいは重合途中に添加することができる。分子量調整剤は、重合性単量体100重量部に対して、通常、0.01~10重量部、好ましくは0.1~5重量部の割合で用いられる。

【0045】(離型剤)本発明では、重合性単量体組成物中に離型剤を含有させることができる。離型剤としては、例えば、低分子量ポリエチレン、低分子量ポリプロピレン、低分子量ポリブチレンなどの低分子量ポリオレフィン類；パラフィンワックス類；多官能エステル化合物などを挙げることができる。本発明で用いる離型剤としては、多官能エステル化合物が好ましく、3官能以上のアルコールとカルボン酸とからなる多官能エステル化合物が特に好ましい。

【0046】3官能以上の多価アルコールとしては、例えば、グリセリン、ペンタエリスリトール、ペンタグリセロールなどの脂肪族アルコール；フロログルシトール、クエルシトール、イノシトールなどの脂環式アルコール；トリス(ヒドロキシメチル)ベンゼンなどの芳香族アルコール；D-エリトロース、L-アラビノース、D-マンノース、D-ガラクトース、D-フルクトース、L-ラムノース、サッカロース、マルトース、ラクトース等の糖；エリトリット、D-トレイト、L-アラビット、アドニット、キシリットなどの糖アルコール；などを挙げることができる。これらの中でも、ペンタエリスリトールが好適である。

【0047】カルボン酸としては、例えば、酢酸、酪酸、カプロン酸、エナント酸、カプリル酸、ペラルゴン酸、カプリン酸、ウンデカン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、ステアリン酸、マルガリン酸、アラキジン酸、セロチン酸、メリキシン酸、エリカ酸、ブラシジン酸、ソルビン酸、リノール酸、リノレン酸、ベヘニル酸、テトロール酸、キシメニン酸などの脂肪族カルボン酸；シクロヘキサカルボン酸、ヘキサヒドロイソフタル酸、ヘキサヒドロテレフタル酸、3,4,5,6-テトラヒドロフタル酸などの脂環式カルボン酸；安息香酸、トルイル酸、クミン酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル

酸、トリメシン酸、トリメリト酸、ヘミメリト酸などの芳香族カルボン酸；などを挙げることができる。これらの中でも、炭素原子数が好ましくは10~30個、より好ましくは13~25個のカルボン酸が好適であり、該炭素原子数の脂肪族カルボン酸がより好ましい。脂肪族カルボン酸の中でも、ステアリン酸及びミリスチン酸が特に好ましい。本発明で離型剤として使用する多官能エステル化合物は、3官能以上のアルコールと結合する複数のカルボン酸が、異なるものであっても、同じものであってもよいが、好適には、複数のカルボン酸中の炭素原子数の最大値と最小値との差が9以下、好ましくは5以下のものである。

【0048】多官能エステル化合物の具体例としては、ペンタエリスリトールテトラステアラート、ペンタエリスリトールテトラミリスチレート、グリセロールトリアラキシン酸などを挙げることができる。多官能エステル化合物は、重合性単量体に容易に溶解するものが好ましい。多官能エステル化合物の中でも、特に、ペンタエリスリトールテトラステアラート、及びペンタエリスリトールテトラミリスチレートが好ましく、ペンタエリスリトールテトラミリスチレートが特に好ましい。通常のワックス類は、重合性単量体と混合する際に、粉碎したり、溶融したりして、分散させる必要があるが、多官能エステル化合物の中でもペンタエリスリトールテトラミリスチレートなどは、重合性単量体に常温でも容易に溶解するので、重合性単量体組成物の調製が簡単であり、しかも諸特性に優れた重合トナーを与えることができる。離型剤は、重合性単量体100重量部に対して、通常0.1~40重量部、好ましくは1~20重量部の割合で使用される。離型剤の使用量が少なすぎると、低温定着性の改善効果が小さく、多すぎると、耐ブロッキング性が低下する。

【0049】(その他の添加剤)本発明では、着色剤の均一分散などを目的として、オレイン酸、ステアリン酸等の滑剤；シラン系またはチタン系カップリング剤等の分散助剤；などを使用してもよい。このような滑剤や分散剤は、着色剤の重量を基準として、通常、1/1000~1/1程度の割合で使用される。

【0050】(懸濁重合)懸濁重合は、カチオン性無機質分散剤を含有する水系分散媒体中に行う。具体的には、着色剤、重合性単量体(ビニル系単量体)、スルホン酸基含有共重合体、及び必要に応じて選択されるマクロモノマー、架橋性単量体、ラジカル重合開始剤、その他の添加剤を混合し、ボールミル等により均一に分散させて混合液(以下、原料液ということがある。)を調製し、次いで、この原料液をカチオン性無機質分散剤を含有する水系分散媒体中に投入し、高剪断力を有する混合装置を用いて分散して微細な液滴に造粒した後、通常、30~200℃の温度で懸濁重合する。高剪断力を有する混合装置としては、高速回転する回転子と、それを取

(11)

特開平11-184165

り囲みかつ小孔または歯歯を有する固定子とを備えた混合装置を用い、高速回転する回転子と固定子との間隙に、原料液を含む水水分散媒体を流通させて、原料液を微小な液滴（油滴）に造粒する方法が好適である。

【0051】原料液中に予めラジカル重合開始剤を含有させなかった場合は、原料液を分散剤を含有する水水分散媒体中に投入した後であって、微小液滴の造粒前に、攪拌しながらラジカル重合開始剤を投入して、水水分散媒体中で原料液中に含有させることができる。ラジカル重合開始剤を添加する時期は、通常、原料液の攪拌により形成される一次液滴の粒径（体積平均粒径）が50～1000 $\mu\text{m}$ 、好ましくは100～500 $\mu\text{m}$ となった時点が一般的である。また、重合開始剤不含の原料液の投入・攪拌からラジカル重合開始剤の添加までの時間が長いと、造粒が完了してしまい、重合開始剤不含の原料液中の重合性単量体等とラジカル重合開始剤とが均一に混合せず、重合トナー粒子ごとの重合度や架橋度等の特性を均一にすることが困難となる。このため、ラジカル重合開始剤の添加時期は、反応スケールや粒径により多少差異はあるものの、一般的には、重合開始剤不含原料液の投入後、プラント等の大スケールでは、通常24時間以内、好ましくは12時間以内、より好ましくは3時間以内であり、実験室レベルの小スケールでは、通常5時間以内、好ましくは3時間以内、より好ましくは1時間以内である。

【0052】ラジカル重合開始剤の添加時からその後の造粒工程（すなわち、重合開始前）の水水分散媒体の温度は、通常10～40℃、好ましくは20～30℃の範囲内に調整する。この温度が高すぎると、系内で部分的に重合反応が生じてしまう。逆に、この温度が低すぎると、攪拌により造粒する場合、系の流動性が低下して造粒に支障を来すおそれが生じる。

【0053】重合性単量体組成物の液滴の分散状態は、体積平均粒径が通常0.1～20 $\mu\text{m}$ 、好ましくは0.5～10 $\mu\text{m}$ の範囲内となる状態である。液滴の粒径が大きすぎると、重合トナーの粒径が大きくなりすぎて、画像の解像度が低下するようになる。重合性単量体組成物の液滴の粒径分布すなわち（体積平均粒径）／（数平均粒径）は、通常1～3.0、好ましくは1～2.0である。該液滴の粒径分布が広いと、定着温度のバラツキが生じ、カブリ、フィルミングなどの不具合が生じるようになる。該液滴は、その体積平均粒径 $\pm 1\mu\text{m}$ の範囲内に50体積％以上、好ましくは60体積％以上存在する粒径分布を有することが望ましい。

【0054】重合性単量体が残存すると、未反応の重合性単量体が揮散して作業環境を悪化させるので、重合転化率は、通常、ほぼ100％とするが、所望により、通常85％以上、好ましくは90％以上、より好ましくは95％以上、特に好ましくは97％以上、とりわけ好ましくは99％以上とすることができる。ただし、重合転

化率を低くする場合には、スルホン酸基含有共重合体の添加量が、実質的に重合反応に関与する重合性単量体100重量部に対して1～10重量部の範囲内となるように調整する。

【0055】本発明では、通常、前記懸濁重合により着色重合粒子からなる重合トナーを製造し、それを現像剤として使用する。ただし、重合トナーの保存性（耐ブロッキング性）、低温定着性、定着時での熔融性などを改善するために、該着色重合体粒子の上にシェルを形成して、コア・シェル型重合トナーとしてもよい。シェルを形成するには、前記着色重合体粒子をコア粒子とし、該コア粒子の存在下に、シェル用重合性単量体を重合して、コア粒子の表面に重合体層（シェル）を形成する。シェル用重合性単量体として、コア粒子を構成する重合体成分のガラス転移温度よりも高いガラス転移温度を有する重合体を形成するものを使用すると、重合トナーの保存性を改善することができる。同時に、コア粒子を構成する重合体成分のガラス転移温度を低く設定することにより、重合トナーの定着温度を下げたり、均一熔融性を高めたりすることができ、それによって、複写・印刷の高速化やフルカラー化、OHP透過性などに良好に対応することができる。シェル用重合性単量体としては、通常、スチレンやメチルメタクリレートなどのガラス転移温度が80℃を超える重合体を形成する単量体を、それぞれ単独で、あるいは2種以上組み合わせで使用する。コア粒子を構成する重合体成分とシェル用重合性単量体からなる重合体との間のガラス転移温度の差は、通常10℃以上、好ましくは20℃以上、より好ましくは30℃以上である。コア・シェル型重合トナーにおいて、コア用重合性単量体とシェル用重合性単量体との重量比率は、通常40/60～99.9/0.1、好ましくは60/40～99.5/0.5、より好ましくは80/20～99/1である。シェル用重合性単量体の割合が過小であると、保存性の改善効果が小さく、逆に、過大であると、定着温度の低減やOHP透過性の改善効果が小さくなる。

#### 【0056】3. 静電荷現像用トナー

本発明の静電荷現像用トナー（重合トナー）は、少なくとも着色剤、重合性単量体、及び帯電制御剤を含有する重合性単量体組成物を懸濁重合して得られる静電荷現像用トナーにおいて、帯電制御剤として、重量平均分子量が2,000～15,000で、スルホン酸基含有（メタ）アクリルアミドの共重合割合が0.1～1.8重量％のビニル芳香族炭化水素／（メタ）アクリレート／スルホン酸基含有（メタ）アクリルアミド共重合体を、重合性単量体100重量部に対して1～10重量部の割合で含有するものである。重合性単量体は、通常、重合転化率がほぼ100％であるので、この場合、スルホン酸基含有共重合体の割合は、重合性単量体から形成される重合体成分100重量部に対する割合と一致す

(12)

特開平11-184165

る。

【0057】本発明の静電荷像現像用トナーは、体積平均粒径が通常0.5~2.0 $\mu$ m、好ましくは1~1.0 $\mu$ mである。また、この重合トナーの分子量分布すなわち体積平均粒径(dv)/個数平均粒径(dp)は、通常1.7以下、好ましくは1.5以下、より好ましくは1.4以下である。本発明の重合トナーは、そのまま現像剤として使用してもよいが、通常は、流動化剤や研磨剤などの外添剤と組み合わせて現像剤とされる。外添剤を重合トナーに添加・混合すると、外添剤は、重合トナーの表面に付着する。外添剤は、重合トナーの流動性を高めたり、あるいは研磨作用により感光体上などへのトナーフィルムの形成を抑制する作用を担う。

【0058】外添剤としては、無機粒子と有機樹脂粒子が挙げられる。無機粒子としては、例えば、シリカ(二酸化ケイ素)、酸化アルミニウム、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化錫、チタン酸バリウム、チタン酸ストロンチウムなどの粒子が挙げられる。有機樹脂粒子としては、メタクリル酸エステル重合体粒子、アクリル酸エステル重合体粒子、スチレン-メタクリル酸エステル共重合体粒子、スチレン-アクリル酸エステル共重合体粒子、コアがメタクリル酸エステル重合体でシェルがスチレン重合体で形成されたコア・シェル型粒子などが挙げられる。これらの中でも、無機酸化物粒子が好ましく、シリカ粒子がより好ましく、疎水化処理されたシリカ粒子が特に好ましい。外添剤を重合トナーに付着させるには、通常、外添剤と重合トナーとをヘンシェルミキサーなどの混合器に仕込み、攪拌して行う。外添剤の使用量は、特に限定されないが、重合トナー100重量部に対して、通常、0.1~6重量部程度である。

【0059】外添剤は、2種以上を組み合わせる用いてもよい。外添剤を組み合わせる用いる場合には、平均粒子径の異なる2種の無機粒子または有機樹脂粒子を組み合わせる方法が好適である。具体的には、平均粒子径5~20nm、好ましくは7~18nmの粒子(好適には無機酸化物粒子)と、平均粒子径20nm超過2 $\mu$ m以下、好ましくは30nm~1 $\mu$ mの粒子(好適には無機酸化物粒子)とを組み合わせる付着させることが好適である。なお、外添剤用の粒子の平均粒子径は、透過型電子顕微鏡で該粒子を観察し、無作為に100個選り抜き粒子径を測定した値の平均値である。

【0060】前記2種の外添剤(粒子)の量は、トナー粒子100重量部に対して、平均粒子径5~20nmの粒子が、通常、0.1~3重量部、好ましくは0.2~2重量部、平均粒子径20nm超過2 $\mu$ m以下の粒子が、通常、0.1~3重量部、好ましくは0.2~2重量部である。平均粒子径5~20nm粒子と平均粒子径20nm超過2 $\mu$ m以下粒子との重量比は、通常、1:5~5:1の範囲、好ましくは3:10~10:3の範囲である。本発明の静電荷像現像用トナーは、通常、非

磁性一成分現像剤として用いられる。ただし、着色剤として磁性粒子を用いた場合には、磁性一成分現像剤としても使用することができる。さらに、必要に応じて、キャリア粒子を併用して、二成分現像剤として使用することも可能である。

#### 【0061】4. 画像形成装置

本発明の静電荷像現像用トナーが適用される画像形成装置は、感光体(感光体ドラム)、感光体の表面を帯電する手段、感光体の表面に静電潜像を形成する手段、トナー(現像剤)を収容する手段、トナーを供給して感光体表面の静電潜像を現像し、トナー像を形成する手段、及び該トナー像を感光体表面から転写材に転写する手段とを有するものである。本発明の静電荷像現像用トナーは、負帯電性であるので、この帯電特性に合った方法で画像形成装置を稼働させる。

【0062】図1に、このような画像形成装置の具体例を示す。画像形成装置には、感光体としての感光ドラム1が、矢印A方向に回転自在に装着してある。感光ドラム1は、導電性支持ドラム体の外周面に光導電層を設けたものである。光導電層は、例えば、有機系感光体、セレン感光体、酸化亜鉛感光体、アモルファスシリコン感光体などで構成される。感光ドラム1の周囲には、その周方向に沿って、帯電手段としての帯電ロール2、潜像形成手段としてのレーザー光照射装置3、現像手段としての現像ロール4、転写手段としての転写ロール10、及び必要に応じてクリーニング装置(図示せず)などが配置されている。

【0063】帯電ロール2は、感光ドラム1の表面をプラスまたはマイナスに均一かつ一様に帯電させるためのものである。帯電ロール2に電圧を印加し、かつ、帯電ロール2を感光ドラム1の表面に接触させることにより、感光ドラム1の表面を帯電させている。帯電ロール2は、コロナ放電による帯電手段に置き換えることも可能である。レーザー光照射装置3は、画像信号に対応した光を感光ドラム1の表面に照射し、一様に帯電された感光ドラム1の表面に所定のパターンで光を照射して、光が照射された部分に静電潜像を形成する(反転現像の場合)か、あるいは光が照射されない部分に静電潜像を形成する(正規現像の場合)ためのものである。その他の潜像形成手段としては、LEDアレイと光学系とから構成されるものが挙げられる。

【0064】現像ロール4は、感光ドラム1の静電潜像にトナーを付着させるためのものであり、反転現像においては、光照射部のみトナーを付着させ、正規現像においては、光非照射部のみトナーを付着させるように、現像ロール4と感光ドラム1との間にバイアス電圧が印加される。トナー7が収容されるケーシング9内には、現像ロール4と供給ロール6とが設けられている。現像ロール4は、感光ドラム1に一部接触するように近接して配置され、感光ドラム1と反対方向Bに回転する

(13)

特開平11-184165

ようになっている。供給ロール6は、現像ロール4に接触して現像ロールと同じ方向Cに回転し、現像ロール4の外周にトナーを供給するようになっている。ケーシング9内には、トナーを攪拌するための攪拌手段（攪拌翼）8が装着されている。

【0065】現像ロール4の周囲において、供給ロール6との接触点から感光ドラム1との接触点までの間の位置に、層厚規制手段としての現像ロール用ブレード5が配置してある。このブレード5は、導電性ゴムやステンレス鋼で構成されており、トナーへの電荷注入を行うため、 $1200V \sim 1600V$ の電圧が印加されている。そのために、ブレード5の電気抵抗率は、 $10^6$ 乗 $\Omega \cdot \text{cm}$ 以下であることが好ましい。画像形成装置のケーシング9内には、本発明の重合トナー7が収容されている。重合トナー7は、流動化剤などの外添剤を含有するものであってもよい。本発明の重合トナーは、保存性に優れているため、ケーシング9内に保存中に凝集することが抑制されている。また、本発明の重合トナーは、粒径分布が比較的シャープであるので、現像ロール4上にトナー層を形成したときに、層厚規制手段5によって実質的に単層にすることができ、それによって、画像の再現性が良好となる。

【0066】転写ロール10は、現像ロール4により形成された感光ドラム1表面のトナー像を転写材11上に転写するためのものである。転写材11としては、紙、OHPシートのような樹脂シートが挙げられる。転写手段としては、転写ロール10以外に、コロナ放電装置や転写ベルトなどを挙げることができる。転写材11上に転写されたトナー像は、定着手段によって、転写材上に固定される。定着手段は、通常、加熱手段と圧着手段とからなる。より具体的に、定着手段は、加熱ロール（定着ロール）12と加圧ロール13との組み合わせから構成されている。トナー像が転写された転写材11を加熱ロール12と加圧ロール13との間に通して、トナーを溶融させ、同時に転写材11上に圧着して固定する。クリーニング装置は、感光ドラム1の表面に残留した転写残りトナーを清掃するためのものであり、例えば、清掃用ブレードなどで構成される。クリーニング装置は、現像ロール4により、現像と同時にクリーニングを行う方式を採用する場合には、必ずしも設置することを要しない。

【0067】図1に例示した画像形成装置は、感光体一つに対して、感光体の表面を帯電する手段、感光体の表面に静電潜像を形成する手段、重合トナーを収容する手段、重合トナーを供給し感光体表面の静電潜像を現像してトナー像を形成する手段、及び該トナー像を感光体表面から転写材に転写する手段を各一つ有するものであるが、画像形成装置としては、フルカラーの画像を形成するために、一つの感光体の周りに、感光体の表面にマゼンタ、イエロー、シアン及び黒に対応した各静電潜像を

形成する手段を少なくとも四つ、前記重合トナーでマゼンタ、イエロー、シアン及び黒に対応したものを収容する手段を少なくとも四つ、該重合トナーを供給し感光体表面の各静電潜像を現像してトナー像を形成する手段を少なくとも四つ有するフルカラー用画像形成装置であってもよい。本発明の静電潜像現像用トナーを用いた画像形成方法では、静電潜像が形成された感光体表面にトナーを付着させて可視像にし、次いで、該可視像を転写材に転写する工程を含む画像形成方法において、トナーとして本発明の重合トナーを使用する。

【0068】

【実施例】以下に実施例及び比較例を挙げて、本発明を更に具体的に説明する。なお、部及び％は、特に断りのない限り、重量基準である。以下に、物性及びトナー特性の評価方法を示す。

【0069】(1) 重量平均分子量 (Mw)

スルホン酸基含有共重合体の重量平均分子量は、テトラヒドロフランを用いたゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) によって測定されるポリスチレン換算値として求めた。具体的には、以下の方法に従った。検出器としてRIを用いた。

<試料調製> 試料約10mgを5mlのテトラヒドロフラン溶媒に溶解し、25℃、16時間放置後、孔径0.45 $\mu\text{m}$ のメンブランフィルターで濾過し、試料とした。

&lt;測定条件&gt;

温度: 35℃

溶媒: テトラヒドロフラン

流速: 1.0ml/min

濃度: 0.2重量%

試料注入量: 100 $\mu\text{l}$ カラム: 昭和電工 (株) 製、ショウデックス GPC KF806M (30cm $\times$ 2本)

【0070】(2) トナー粒径

重合トナーの体積平均粒径 (dv)、及び粒径分布、すなわち体積平均粒径と個数平均粒径 (dp) との比 (dv/dp) は、マルチサイザー (コールター社製) により測定した。マルチサイザーでの測定は、アパーチャー径: 100 $\mu\text{m}$ 、媒体: イソトンII、濃度10%、測定粒子個数: 50,000個の条件で行った。

【0071】(3) 定着温度

市販の非磁性一成分現像方式のプリンターの定着ロール部の温度を変化できるように改造したプリンターで、トナーの画像評価を行った。定着率80%の温度を定着温度と評価した。定着試験は、プリンターの定着ロールの温度を変化させて、それぞれの温度での定着率を測定し、温度一定着率の関係を求めることにより行った。定着率は、改造プリンターで印刷した試験用紙における黒ベタ領域のテープ剥離操作前後の画像濃度の比率から計算した。すなわち、テープ剥離前の画像濃度をID前、

(14)

特開平11-184165

テープ剥離後の画像濃度を1D後とすると、定着率は、次式で算出できる。

$$\text{定着率 (\%)} = (\text{1D後} / \text{1D前}) \times 100$$

テープ剥離操作とは、試験用紙の測定部分に粘着テープ（住友スリーエム社製スコッチメンディングテープ810-3-18）を貼り、一定圧力で押出して付着させ、その後、一定速度で紙に沿った方向に粘着テープを剥離する一連の操作である。画像濃度は、マクベス社製の反射濃度計を用いて測定した。

【0072】（4）流動性

算出式：

$$\textcircled{1} a = [150 \mu\text{m} \text{ 篩に残った現像剤重量 (g) } / 4 \text{ g}] \times 100$$

$$\textcircled{2} b = [75 \mu\text{m} \text{ 篩に残った現像剤重量 (g) } / 4 \text{ g}] \times 100 \times 0.6$$

$$\textcircled{3} c = [45 \mu\text{m} \text{ 篩に残った現像剤重量 (g) } / 4 \text{ g}] \times 100 \times 0.2$$

$$\textcircled{4} \text{流動性 (\%)} = 100 - (a + b + c)$$

【0073】（5）保存性

現像剤を密閉可能な容器に入れて、密閉した後、該容器を55℃の温度にした恒温水槽の中に沈める。一定時間経過した後、恒温水槽から容器を取り出し、容器内の現像剤を42メッシュの篩に移す。この際、容器内での現像剤の凝集構造を破壊しないように、容器内から現像剤を静かに取り出し、かつ、注意深く篩に移す。この篩を、前記の粉体測定機を用いて、振動強度4.5の条件で30秒間振動した後、篩に残った現像剤の重量を測定し、凝集現像剤の重量とした。全現像剤に対する凝集現像剤の重量の割合（重量%）を算出した。1サンプルにつき3回測定し、その平均値を保存性の指標とした。この方法により測定される好ましい保存性は、5%以下である。

【0074】（6）帯電量の環境依存性

L/L（温度10℃、相対湿度20%）及びH/H（温度35℃、相対湿度80%）の各環境下で、非磁性一成分現像方式のプリンター（4枚機）に現像剤を入れ、1昼夜放置後、ハーフトーンの印字パターンを5枚印字し、その後、現像ロール上の現像剤を吸引式帯電量測定装置に吸引し、帯電量と吸引量から単位重量当たりの帯電量を測定した。各環境下における帯電量の変化から、現像剤の環境変動の状況の評価した。

【0075】（7）画質の環境依存性

前述の改造プリンターを用いて、L/L（温度10℃、相対湿度20%）及びH/H（温度35℃、相対湿度80%）の各環境下で初期から連続印字を行い、反射濃度計（マクベス製）で印字濃度が1.3以上、かつ、白色度計（日本電色製）で測定した非画像部のカブリが10%以下の画質を維持できる連続印字枚数を調べ、以下の基準で現像剤による画質の環境依存性を評価した。

○：上記画質を維持できる連続印字枚数が10,000枚以上、

△：上記画質を維持できる連続印字枚数が5,000以上、10,000未満、

目開きが各々150μm、75μm、及び45μmの3種の篩をこの順に上から重ね、一番上の篩上に測定する現像剤を4g精秤して載せる。次いで、この重ねた3種の篩を粉体測定機（細川ミクロン社製；商品名「REO STAT」）を用いて、振動強度4の条件で、15秒間振動した後、各篩上に残った現像剤の重量を測定する。各測定値を以下の式①、②及び③に入れて、a、b及びc値を算出し、次いで、これらの値を式④に入れて流動性の値を算出する。1サンプルにつき3回測定し、その

10 平均値を求めた。

×：上記画質を維持できる連続印字枚数が5,000未満。

【0076】（8）画質の耐久性

前述の改造プリンターで、常温常湿（温度23℃、相対湿度×50%）の環境下で初期から連続印字を行い、反射濃度計（マクベス製）で測定した印字濃度が1.3以上、かつ、白色度計（日本電色製）で測定した非画像部のカブリが10%以下の画質を維持できる連続印字枚数を調べ、以下の基準で現像剤による画質の耐久性を評価した。

○：上記画質を維持できる連続印字枚数が10,000枚以上、

△：上記画質を維持できる連続印字枚数が5,000以上、10,000未満、

30 ×：上記画質を維持できる連続印字枚数が5,000未満。

【0077】【実施例1】

（1）離型剤分散液の調製

スチレン90部及び離型剤（シェル・MDS社製；商品名「FT-100」）10部をメダヤ型湿式粉碎機に投入して湿式粉碎を行い、スチレン中に離型剤が均一に分散した分散液を調製した。この分散液中の離型剤の粒径をSALD-2000（島津製作所社製）を用いて測定したところ、D<sub>50</sub>（個数粒径分布の50%累積値）が3.2μmであった。この分散液の固形分濃度は10.0%であった。

（2）スルホン酸基含有共重合体の調製

3リットルフラスコに、トルエン900部、重合性単量体（スチレン88.0%、ブチルアクリレート11.0%、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸1.0%）100部、及び2,2'-アゾビス（2,4-ジメチルバレロニトリル）4部を仕込み、攪拌しながら、80℃で8時間反応させた。反応終了後、凍結乾燥により溶剤を除去し、重量平均分子量（Mw）が10,000のスルホン酸基含有共重合体を得た。

50

(15)

特開平11-184165

## 【0078】(3) 重合性単量体組成物の調製

先に得た離型剤分散液20部(離型剤2部、スチレン18部含有)、スチレン65部、及びn-ブチルアクリレート17部の重合性単量体100部に対して、カーボンブラック(三菱化学社製【#25B】)7部、スルホン酸基含有共重合体(Mw=10,000、スチレン比率88.0%、n-ブチルアクリレート比率11.0%、スルホン酸基含有単量体比率1.0%)7部、及びジビニルベンゼン0.3部を、通常の攪拌装置で攪拌、混合した。次いで、混合物をメディア型分散機により、さら

## (4) 分散剤含有水系分散媒体の調製

イオン交換水250部に、塩化マグネシウム(水溶性多価金属塩)9.5部を溶解した水溶液に、イオン交換水50部に水酸化ナトリウム(水酸化アルカリ金属)5.8部を溶解した水溶液を攪拌下で徐々に添加して、水酸化マグネシウムコロイド(難水溶性金属水酸化物のコロイド)分散液を調製した。生成した上記コロイドの粒径分布をマイクロトラック粒径分布測定器(日機装社製)で測定したところ、D<sub>50</sub>(個数粒径分布の50%累積値)が0.38 $\mu$ m、D<sub>90</sub>(個数粒径分布の90%累積値)が0.82 $\mu$ mであった。このマイクロトラック粒径分布測定器による測定においては、測定レンジ=0.12~704 $\mu$ m、測定時間=30秒、媒体=イオン交換水の条件で行った。

## 【0079】(5) 懸濁重合

上記により得られた水酸化マグネシウムコロイド分散液に、上記重合性単量体組成物を投入し、通常の攪拌機で数分間混合後、重合開始剤(t-ブチルパーオキシ2-エチルヘキサノエート、日本油脂社製)4部を添加し、溶解させた後、TK式ホモミキサーを用いて、12,000rpmの回転数で高剪断攪拌して、重合性単量体組成物の液滴を造粒した。この造粒した重合性単量体組成物の水分散液を、攪拌翼を装着した反応器に入れ、90℃で重合反応を開始させ、8時間継続した後、反応を停止し、生成した着色重合体粒子を含むpH11の水分散液を得た。この水分散液を攪拌しながら、硫酸により系のpHを約5.5にして、酸洗浄(25℃、10分間)を行った。次いで、濾過、脱水した後、洗浄水を振りかけて、水洗浄を行った。その後、乾燥器(45℃)にて2昼夜乾燥を行い、乾燥した着色重合体粒子(重合トナー)を得た。

## (6) 現像剤(トナー)

上記により得られた着色重合体粒子100部に、疎水化処理したシリカ(商品名: AEROSIL R-202、平均粒子径14nm、デグサ社製)0.6部を添加し、ヘンシェルミキサーを用いて混合して、非磁性一分現像剤(以下、単にトナーという)を得た。得られたトナーの体積平均粒径(dv)は6.9 $\mu$ mであった。画像評価では、高温高湿(H/H)及び低温低湿(L/L)のいずれの環境下においても、色調が良く、画像濃度が高く、カブリの無い、極めて良好な画像が得られた。結果を表1に示した。

【0080】【比較例1】実施例1において、水酸化マグネシウムコロイド分散液に代えて、負帯電のアエロジル#200をイオン交換水300部に2部分散させた分散液を用いたこと以外は、実施例1と同様にして重合トナー及び現像剤を得た。得られた重合トナーの粒径分布は広く、また、保存性と流動性が充分ではなかった。結果を表1に示した。

## 【0081】

## 【表1】

	実施例1	比較例1
<b>帯電制御樹脂</b>		
重量平均分子量(Mw)	10,000	10,000
スルホン酸基含有単量体(wt%)	1.0	1.0
配合割合(部)	7.0	7.0
<b>分散剤(種類)</b>		
	水酸化マグネシウム	アエロジル#200
<b>重合トナー</b>		
体積平均粒径(dv)	6.9	7.8
粒径分布(dv/dp)	1.34	1.56
<b>トナー特性</b>		
定着温度(℃)	140	150
流動性(%)	87	68
保存性(%)	2	18
帯電量( $\mu$ C/g)		
(H/H)	27	21
(L/L)	30	33
<b>画質の環境依存性</b>		
(H/H)	○	×
(L/L)	○	△
<b>画質の耐久性</b>		
	○	×

## 【0082】(脚注)

(1) 帯電制御樹脂: スチレン/ブチルアクリレート/2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸共重合体(スルホン酸基含有共重合体)

(2) スルホン酸基含有単量体: 2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸[スルホン酸基含有(メタ)アクリルアミド]

(3) 帯電制御樹脂の配合割合: 重合トナー形成用重合性単量体100重量部に対するスルホン酸基含有共重合体の重量部数

以下の実施例及び比較例でも、上記と同じである。

【0083】【実施例2】3リットルフラスコに、トルエン900部、重合性単量体(スチレン88.0%、ブ



(16)

特開平11-184165

チルアクリレート11.0%、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸1.0%)100部、及び2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルパレロニトリル)6部を仕込み、攪拌しながら、90℃で8時間反応させた。反応終了後、凍結乾燥により溶剤を除去し、重量平均分子量(Mw)が3,000のスルホン酸基含有共重合体を得た。実施例1において、重量平均分子量が10,000のスルホン酸基含有共重合体の代わりに、上記で得た重量平均分子量が3,000のスルホン酸基含有共重合体を用いたこと以外は、実施例1と同様にして重合トナー及び現像剤を得た。結果を表2に示した。

【0084】【実施例3】3リットルフラスコに、トルエン900部、重合性単量体(スチレン88.0%、ブチルアクリレート11.0%、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸1.0%)100部、1,4-ブタンジオールジアクリレート0.05部、及び2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルパレロニトリル)2部を仕込み、攪拌しながら、80℃で8時間反応させた。反応終了後、凍結乾燥により溶剤を除去し、重量平均分子量(Mw)が14,000のスルホン酸基含有共重合体を得た。実施例1において、重量平均分子量が10,000のスルホン酸基含有共重合体の代わりに、上記で得た重量平均分子量が14,000のスルホン酸基含有共重合体を用いたこと以外は、実施例1と同様にして重合トナー及び現像剤を得た。結果を表2に示した。

【0085】【比較例2】3リットルフラスコに、トルエン900部、重合性単量体(スチレン88.0%、ブチルアクリレート11.0%、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸1.0%)100部、及び2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルパレロニトリル)8部を仕込み、攪拌しながら、90℃で8時間反応させた。反応終了後、凍結乾燥により溶剤を除去し、重

量平均分子量(Mw)が1,500のスルホン酸基含有共重合体を得た。実施例1において、重量平均分子量が10,000のスルホン酸基含有共重合体の代わりに、上記で得た重量平均分子量が1,500のスルホン酸基含有共重合体を用いたこと以外は、実施例1と同様にして重合トナー及び現像剤を得た。結果を表2に示した。帯電制御樹脂のスルホン酸基含有共重合体の重量平均分子量が低いと、重合トナーの流動性と保存性が低下し、帯電量が高くなり、そして、画質の環境依存性が高くなり、画質の耐久性には不具合が起きていた。

【0086】【比較例3】3リットルフラスコに、トルエン900部、重合性単量体(スチレン88.0%、ブチルアクリレート11.0%、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸1.0%)100部、1,4-ブタンジオールジアクリレート0.05部、及び2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルパレロニトリル)1.5部を仕込み、攪拌しながら、80℃で8時間反応させた。反応終了後、凍結乾燥により溶剤を除去し、重量平均分子量(Mw)が16,000のスルホン酸基含有共重合体を得た。実施例1において、重量平均分子量が10,000のスルホン酸基含有共重合体の代わりに、上記で得た重量平均分子量が16,000のスルホン酸基含有共重合体を用いたこと以外は、実施例1と同様にして重合トナー及び現像剤を得た。結果を表2に示した。帯電制御樹脂のスルホン酸基含有共重合体の重量平均分子量が高いため、重合性単量体組成物の粘度が高く、重合トナーの粒径が大きくなり、その分子量分布も大きくなった。その結果、重合トナーの流動性が低下し、画質の環境依存性が高くなり、また、画質の耐久性に不具合が起きていた。

【0087】

【表2】

(17)

特開平11-184165

	実施例		比較例	
	2	8	2	8
帯電制御樹脂				
重量平均分子量 (Mw)	3,000	14,000	1,500	18,000
スルホン酸基含有単量体 (wt%)	1.0	1.0	1.0	1.0
配合割合 (部)	7.0	7.0	7.0	7.0
分散剤 (種類)	水酸化 ナトリウム	水酸化 ナトリウム	水酸化 ナトリウム	水酸化 ナトリウム
重合トナー				
体積平均粒径 (dv)	6.9	7.0	7.2	8.2
粒径分布 (dv/dp)	1.32	1.30	1.41	1.52
トナー特性				
定着温度 (°C)	140	150	140	160
流動性 (%)	85	88	68	72
保存性 (%)	3	2	12	7.5
帯電量 (μC/g)				
(H/H)	28	30	31	22
(L/L)	91	92	34	18
画質の環境依存性				
(H/H)	○	○	△	△
(L/L)	○	○	△	△
画質の耐久性	○	○	×	×

【0088】【実施例4】3リットルフラスコに、トルエン900部、重合性単量体（スチレン88.8%、ブチルアクリレート11.0%、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸0.2%）100部、及び2,2'-アゾビス（2,4-ジメチルバレロニトリル）4部を仕込み、攪拌しながら、80℃で8時間反応させた。反応終了後、凍結乾燥により溶剤を除去し、重量平均分子量（Mw）が10,000のスルホン酸基含有共重合体を得た。実施例1において、スルホン酸基含有（メタ）アクリルアミドの含有率1.0%のスルホン酸基含有共重合体の代わりに、上記で得たスルホン酸基含有（メタ）アクリルアミドの含有率0.2%のスルホン酸基含有共重合体を用いたこと以外は、実施例1と同様にして重合トナー及び現像剤を得た。結果を表3に示した。

【0089】【実施例5】3リットルフラスコに、トルエン900部、重合性単量体（スチレン87.4%、ブチルアクリレート11.0%、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸1.6%）100部、及び2,2'-アゾビス（2,4-ジメチルバレロニトリル）4部を仕込み、攪拌しながら、80℃で8時間反応させた。反応終了後、凍結乾燥により溶剤を除去し、重量平均分子量（Mw）が10,000のスルホン酸基含有共重合体を得た。実施例1において、スルホン酸基含有（メタ）アクリルアミドの含有率1.0%のスルホン酸基含有共重合体の代わりに、上記で得たスルホン酸基含有（メタ）アクリルアミドの含有率0.5%のスルホン酸基含有共重合体を用いたこと以外は、実施例1と同様にして重合トナー及び現像剤を得た。結果を表3に示した。

有（メタ）アクリルアミドの含有率1.0%のスルホン酸基含有共重合体の代わりに、上記で得たスルホン酸基含有（メタ）アクリルアミドの含有率1.6%のスルホン酸基含有共重合体を用いたこと以外は、実施例1と同様にして重合トナー及び現像剤を得た。結果を表3に示した。

【0090】【比較例4】3リットルフラスコに、トルエン900部、重合性単量体（スチレン88.95%、ブチルアクリレート11.0%、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸0.05%）100部、及び2,2'-アゾビス（2,4-ジメチルバレロニトリル）4部を仕込み、攪拌しながら、80℃で8時間反応させた。反応終了後、凍結乾燥により溶剤を除去し、重量平均分子量（Mw）が10,000のスルホン酸基含有共重合体を得た。実施例1において、スルホン酸基含有（メタ）アクリルアミドの含有率1.0%のスルホン酸基含有共重合体の代わりに、上記で得たスルホン酸基含有（メタ）アクリルアミドの含有率0.05%のスルホン酸基含有共重合体を用いたこと以外は、実施例1と同様にして重合トナー及び現像剤を得た。結果を表3に示した。

【0091】【比較例5】3リットルフラスコに、トルエン900部、重合性単量体（スチレン87.0%、ブチルアクリレート11.0%、2-アクリルアミド-2-

(18)

特開平11-184165

ーメチルプロパンスルホン酸 2.0%) 100部、及び 2, 2'-アゾビス (2, 4-ジメチルバレロニトリル) 4部を仕込み、攪拌しながら、80℃で8時間反応させた。反応終了後、凍結乾燥により溶剤を除去し、重量平均分子量 (Mw) が 10,000 のスルホン酸基含有共重合体を得た。実施例 1 において、スルホン酸基含有 (メタ) アクリルアミドの含有率 1.0% のスルホン

酸基含有共重合体の代わりに、上記で得たスルホン酸基含有 (メタ) アクリルアミドの含有率 2.0% のスルホン酸基含有共重合体を用いたこと以外は、実施例 1 と同様にして重合トナー及び現像剤を得た。結果を表 3 に示した。

【0092】

【表 3】

	実施例		比較例	
	4	5	4	5
帯電制御樹脂				
重量平均分子量 (Mw)	10,000	10,000	10,000	10,000
スルホン酸基含有単量体 (wt%)	0.2	1.6	0.05	2.0
配合割合 (部)	7.0	7.0	7.0	7.0
分散剤 (種類)	水酸化 ナトリウム	水酸化 ナトリウム	水酸化 ナトリウム	水酸化 ナトリウム
重合トナー				
体積平均粒径 (dv)	7.1	7.0	6.8	7.1
粒径分布 (dv/dp)	1.88	1.82	1.75	1.66
トナー特性				
定着温度 (℃)	140	140	140	150
流動性 (%)	88	89	75	70
保存性 (%)	5	4	21	18
帯電量 (μC/g)				
(H/H)	20	40	17	48
(L/L)	23	43	22	54
画質の環境依存性				
(H/H)	○	○	×	△
(L/L)	○	○	△	×
画質の耐久性	○	○	△	△

【0093】表 3 の結果から明らかなように、スルホン酸基含有共重合体中のスルホン酸基含有 (メタ) アクリルアミドの比率が 0.05% と低すぎると (比較例 4)、重合トナーの流動性や保存性が低下すると共に、画質の環境依存性が大きくなり、耐久性も低下する。また、スルホン酸基含有共重合体中のスルホン酸基含有 (メタ) アクリルアミドの比率が 2.0% と大きくなると (比較例 5)、やはり重合トナーの流動性や保存性が低下すると共に、画質の環境依存性が大きくなり、耐久性も低下する。これに対して、本発明の重合トナー (実施例 4~5) は、流動性、保存性、帯電量の環境依存性、画質の環境依存性、及び画質の耐久性のいずれもが良好である。

【0094】【実施例 6】実施例 1 において、スルホン酸基含有共重合体の配合割合 7.0 部を 2.0 部に代えたこと以外は、実施例 1 と同様にして重合トナー及び現

像剤を得た。結果を表 4 に示した。

【0095】【実施例 7】実施例 1 において、スルホン酸基含有共重合体の配合割合 7.0 部を 9.0 部に代えたこと以外は、実施例 1 と同様にして重合トナー及び現像剤を得た。結果を表 4 に示した。

【0096】【比較例 6】実施例 1 において、スルホン酸基含有共重合体の配合割合 7.0 部を 0.5 部に代えたこと以外は、実施例 1 と同様にして重合トナー及び現像剤を得た。結果を表 4 に示した。

【0097】【比較例 7】実施例 1 において、スルホン酸基含有共重合体の配合割合 7.0 部を 11.0 部に代えたこと以外は、実施例 1 と同様にして重合トナー及び現像剤を得た。結果を表 4 に示した。

【0098】

【表 4】

(19)

特開平11-184165

	実施例		比較例	
	6	7	8	7
荷電制御樹脂				
重量平均分子量 (Mw)	10,000	10,000	10,000	10,000
スルホン酸基含有単量体 (wt %)	1.0	1.0	1.0	1.0
配合割合 (部)	2.0	9.0	0.5	11.0
分散剤 (種類)	水酸化 ナトリウム	水酸化 ナトリウム	水酸化 ナトリウム	水酸化 ナトリウム
重合トナー				
体積平均粒径 (dv)	7.1	6.9	7.0	10.5
粒径分布 (dv/dp)	1.33	1.28	1.61	1.76
トナー特性				
定着温度 (°C)	140	150	140	150
流動性 (%)	88	80	72	68
保存性 (%)	2	5	17	24
帯電量 ( $\mu\text{C/g}$ )				
CH/HD	22	41	17	58
L/L	25	38	21	62
画質の環境依存性				
CH/HD	○	○	×	×
L/L	○	○	△	×
画質の耐久性	○	○	×	×

【0099】表4の結果から明らかなように、スルホン酸基含有共重合体の配合割合が小さすぎても（比較例6）、大きすぎても（比較例7）、流動性及び保存性が低下し、画質の環境依存性が大きくなり、画質の耐久性も損なわれる。これに対して、本発明の重合トナー（実施例6～7）は、流動性、保存性、帯電量の環境依存性、画質の環境依存性、及び画質の耐久性のいずれもが良好である。

【0100】

【発明の効果】本発明によれば、重合トナーを基礎とする静電荷像現像用トナーであって、重合時における重合性単量体組成物の液滴の安定性に優れ、しかも負帯電性が良好でかつ帯電量の環境安定性に優れた静電荷像現像用トナーが提供される。本発明の静電荷像現像用トナーは、温度や湿度などの環境の変化や連続印字による帯電量の変動が小さく、高画質を維持することができる。本発明の静電荷像現像用トナーは、定着温度が比較的低く、しかも流動性及び保存性に優れている。したがって、本発明の静電荷像現像用トナーは、非磁性一成分現

像方式の印刷機や複写機に好適に使用することができる。

【図面の簡単な説明】

30 【図1】図1は、本発明の静電荷像現像用トナーが適用される画像形成装置の一例を示す断面図である。

【符号の説明】

- 1：感光ドラム
- 2：帯電ロール
- 3：レーザー光照射装置
- 4：現像ロール
- 5：現像ロール用ブレード
- 6：供給ロール
- 7：静電荷像現像用トナー
- 40 8：攪拌翼
- 9：ケーシング
- 10：転写ロール
- 11：転写材
- 12：加熱ロール
- 13：加圧ロール

(20)

特開平11-184165

【図1】

